

Магнитные, электрические, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства манганитов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-y}$

© Л.И. Королева, Д.М. Заширинский, Т.М. Хапаева, Л.И. Гурский*, Н.А. Каланда**, В.М. Трухан*, Р. Шимчак***, Б. Крзуманска***

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

* Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Белоруссия

** Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Белоруссии,
Минск, Белоруссия

*** Институт физики ПАН, Варшава, Польша

E-mail: koroleva@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2009 г.)

Изучено влияние дефицита кислорода на намагниченность, парамагнитную восприимчивость, электросопротивление, магнитосопротивление и объемную магнитострикцию манганита $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-y}$ с $y = 0.03, 0.1$ и 0.15 . Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ имеет сложный характер: при $T < 80$ К она слабо зависит от T и при $80 \leq T \leq 300$ К наблюдается спад на кривой $M(T)$. В области $240 \leq T \leq 300$ К дальний магнитный порядок распадается на суперпарамагнитные кластеры. При $T < 80$ К магнитный момент на формульную единицу примерно в 4 раза меньше того, который был бы при полном ферромагнитном упорядочении моментов ионов Mn. Хотя в составе с $y = 0.03$, в котором часть акцепторных центров скомпенсирована донорами (вакансиями кислорода), и наблюдаются максимумы отрицательных магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ и объемной магнитострикции ω в районе точки Кюри, их величины на 1–2 порядка меньше, чем у состава $y = 0$. В составах с $y = 0.1$ и 0.15 с электронным типом легирования величины $|\Delta\rho/\rho|$ и $|\omega|$ меньше на 1–2 порядка, чем в составе с $y = 0.03$. В них наблюдается отсутствие гигантских эффектов магнитосопротивления и объемной магнитострикции, что свидетельствует об отсутствии ферронов около неионизованных вакансий кислорода. Отсюда был сделан вывод, что роль как скомпенсированных, так и нескомпенсированных двухзарядных доноров заключается в том, что они образуют разорванные связи Mn–O–Mn, приводящие к понижению температуры Кюри с ростом y и появлению выше ее суперпарамагнитных кластеров неферронного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-02-81050-Бел_а).

1. Введение

На основании исследования физических свойств систем $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3-y}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) было показано, что в них имеет место ферро-/антиферромагнитное магнито-двухфазное состояние (МДФС), вызванное сильным $s-d$ -обменом. При $x < 0.17$ оно изолирующее — в изолирующей антиферромагнитной матрице располагаются ферромагнитные капли или ферроны, в которых сосредоточены носители заряда, а при $0.17 \leq x \leq 0.4$ оно проводящее — в проводящей ферромагнитной матрице располагаются изолирующие антиферромагнитные капли [1,2]. При этом ферромагнетизм в ферромагнитной части образца создается и поддерживается косвенным обменом через носители тока, которыми в указанных манганитах являются дырки. В то же время температура Кюри в манганитах сильно зависит от нестехиометрии по кислороду. Однако влияние дефицита O на физические свойства манганитов исследовано всего лишь в двух работах [3,4]. В нашей недавней публикации [3] было показано, что в составах с $x = 0.2$ и 0.4 системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-y}$

происходит переход от проводящего МДФС при $y = 0$ к изолирующему при $y = 0.13$ и 0.2 . При этом в изолирующем МДФС магнитосопротивление и объемная магнитострикция малы. Отсюда был сделан вывод, что нескомпенсированные двухзарядные доноры — вакансии O — находятся в состоянии с антипараллельным расположением спинов и не вызывают образования ферромагнитных (ФМ) кластеров типа ферронов. Роль как скомпенсированных, так и нескомпенсированных двухзарядных доноров заключается в том, что они образуют разорванные связи Mn–O–Mn, приводящие к понижению магнитного момента на формульную единицу (f.u.) в составах с $y = 0.13$ и переходу к суперпарамагнетизму в составах с $y = 0.2$. В работе [4], в которой был исследован состав с $x = 0.15$ и $y \leq 0.055$, было обнаружено, что температура Кюри, электропроводность и магнитосопротивление уменьшаются с ростом y , а постоянные орторомбической решетки b и c возрастают. По мнению авторов [4], это происходит из-за уменьшения концентрации дырок вследствие их частичной компенсации электронами вакансий кислорода.

Магнитные и электрические характеристики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-y}$

y	θ, K	T_C, K (12 kOe)	T_C, K (50 kOe)	$m_0,$ emu/g (12 kOe)	$m'_0,$ $\mu_B/\text{f. u.}$ (12 kOe)	$m_0,$ emu/g (50 kOe)	$m'_0,$ $\mu_B/\text{f. u.}$ (50 kOe)	μ, μ_B (12 kOe)	μ, μ_B (50 kOe)	$E,$ eV	$\lg \rho(T = 200$ К	0.1–2y, нескомпенсированные носители
0.03	261	150	212	18.9	0.8	28.2	1.19	36 250–300 K	24.6 260 K	0.4	3.63	0.04, дырки,
0.1	275	112	175	23.8	1.00	29.4	1.24	25.5 210–300 K	19.8 245–300 K	0.47	3.99	0.1, электроны
0.15	290	107	161	24.4	1.02	31.3	1.31 255–300 K	22.7 250–300 K	17.8	0.54	5.41	0.2, электроны

В настоящей работе исследовано влияние дефицита кислорода на магнитные, электрические, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства состава с $x = 0.1$, находящегося в изолирующем МДФС.

2. Техника эксперимента, получение образцов и их анализ

В настоящей работе изучены намагниченность M , парамагнитная восприимчивость ρ , магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho = (\rho_H - \rho_{H=0})/\rho_{H=0}$ и магнитострикция поликристаллических образцов высокой плотности $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-y}$ с $y = 0.03, 0.1$ и 0.15 . Однофазные образцы были получены по методике, описанной в нашей публикации [3].

Измерение намагниченности производилось в полях до 50 kOe с помощью СКВИД-магнитометра (Quantum Design, MPMS-5). Парамагнитная восприимчивость измерялась весовым методом с электромагнитной компенсацией. Электросопротивление и магнитосопротивление определялись стандартным четырехзондовым методом, а магнитострикция — с помощью тензодатчиков.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 показана температурная зависимость намагниченности $M(T)$ состава с $y = 0.1$, которая типична и для составов с $y = 0.03$ и 0.15 . Из этого рисунка видно, что в области низких температур намагниченность слабо зависит от T . Экстраполяцией этого участка кривой $M(T)$ до пересечения с осью T была определена величина спонтанной намагниченности m_0 ; ее значения для всех исследованных образцов приведены в таблице. После этого участка начинается спад на кривых $M(T)$, который продолжается в широкой температурной области. Очевидно, понятие температуры Кюри T_C образца, находящегося в изолирующем МДФС, каким является исследуемый состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-y}$ весьма условно. Ее определение невозможно методом термодинамических коэффициентов Белова–Арротта из-за магнитной

неоднородности системы. Неправомерно определение T_C и по намагниченности в слабых магнитных полях, так как эта намагниченность обусловлена в основном размагничивающим фактором. Размагничивающий фактор ФМ-фазы зависит от ее конфигурации, которая меняется с температурой. Поэтому в качестве температуры Кюри была взята температура, полученная путем экстраполяции наиболее крутой части кривой $M(T)$, измеренной в максимальном поле измерения 50 kOe, до ее пересечения с осью температур. Ее величины представлены в таблице для всех изученных образцов. Там же представлены температуры Кюри, полученные таким же способом из кривых $M(T)$, измеренных в магнитном поле 12 kOe. Из таблицы видно, что разница между величинами T_C , измеренными в полях 50 и 12 kOe, достигает ≈ 60 K. Это является дополнительным свидетельством магнитной неоднородности образцов. В пользу существования МДФС свидетельствует и смещение петли гистерезиса намагниченности образца, охлажденного до 5 K в магнитном поле (кривая FC), как показано на рис. 2.

Из рис. 1 видно, что выше T_C существует „хвост“ намагниченности, при этом величины намагниченности при 300 и 5 K различаются всего в 5 раз. Высокотемпературная часть последнего участка кривой $M(T)$,

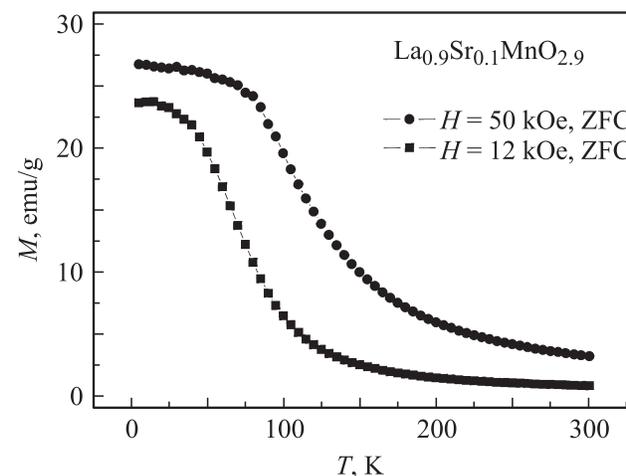


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.9}$.

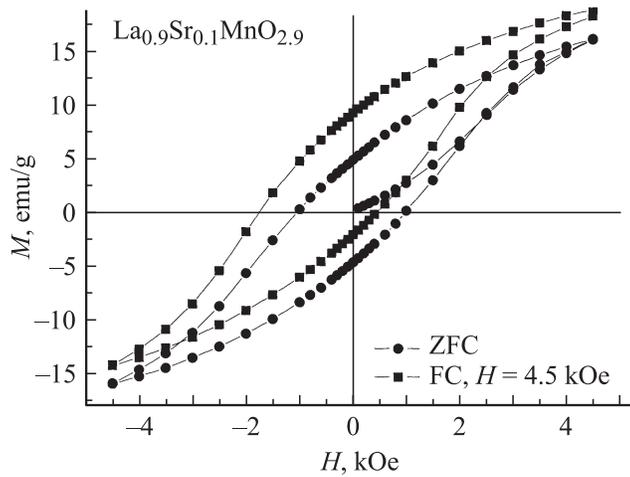


Рис. 2. Петли гистерезиса намагниченности образца $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.9}$ при температуре 5 К, измеренные после охлаждения образца в магнитном поле 4.5 кОе (кривая FC) и после охлаждения в отсутствие магнитного поля (кривая ZFC).

измеренной в магнитных полях $H = 12$ и 50 кОе, подчиняется следующему соотношению:

$$M = M_0 L(\mu H/kT), \quad (1)$$

где

$$L = \text{cth}(\mu H/kT) - kT/\mu H \quad (2)$$

— функция Ланжевена, описывающая намагниченность в зависимости от H и T ансамбля суперпарамагнитных кластеров, обладающих моментом $\mu = 25.5 \mu_B$ ($H = 12$ кОе). В таблице приводятся величины суперпарамагнитных кластеров в составах с $y = 0.03$, 0.1 и 0.15 и интервалы температур, в которых наблюдалось суперпарамагнитное поведение. Там же для этих составов приводятся парамагнитная точка Кюри θ и величины удельного электросопротивления ρ при $T = 200$ К. Оказалось, что T -зависимость ρ имеет полупроводниковый характер, как видно из рис. 3, с энергией активации E , представленной в таблице.

Рассмотрим теперь систему $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-y}$ с $y = 0.03$, 0.1 и 0.15 . В ней имеются однозарядные акцепторы — ионы Sr^{2+} и двухзарядные доноры — вакансии кислорода. Энергетические уровни доноров расположены выше энергетических уровней акцепторов, поэтому электроны с донорных уровней частично (y составов с $y = 0.1$ и 0.15) или полностью (y состава с $y = 0.03$) перейдут на акцепторные уровни, т.е. полупроводник будет частично компенсирован. Количество нескомпенсированных электронов и дырок на f.u., которое равно $0.1-2y$, приведено в таблице.

В составах с $y = 0.1$ и 0.2 имеется электронный тип проводимости, а в составе с $y = 0.03$ — дырочный. Если считать, что одна дырка приводит к образованию одного иона Mn^{4+} с магнитным моментом $3\mu_B$, а один электрон — к образованию иона Mn^{2+} с магнитным

моментом $5\mu_B$, то при полном ФМ-упорядочении в составе с $y = 0.03$ магнитный момент на f.u. равнялся бы $3.96 \mu_B/\text{f.u.}$, в составе с $y = 0.1-4.1 \mu_B/\text{f.u.}$, в составе с $y = 0.15-4.2 \mu_B/\text{f.u.}$. Как видно из таблицы, величины экспериментально полученных значений магнитного момента на f.u. (m'_0), определенного из m_0 , оказались близкими к $\sim 1 \mu_B$, т.е. в ~ 4 раза меньше. Вследствие этого можно предположить, что и при самых низких температурах, при которых производились измерения (5 К), лишь 0.25 объема образца ферромагнитно упорядочено.

Из таблицы видно, что по мере возрастания дефицита кислорода температура Кюри и моменты суперпарамагнитных кластеров уменьшаются, а парамагнитная точка Кюри, намагниченность m_0 , удельное электросопротивление и энергия активации увеличиваются. Магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho$ и магнитоструктура в составе с $y = 0.03$ отрицательны в районе T_C . Хотя и наблюдается максимум на кривой $|\Delta\rho/\rho|(T)$ при T_C

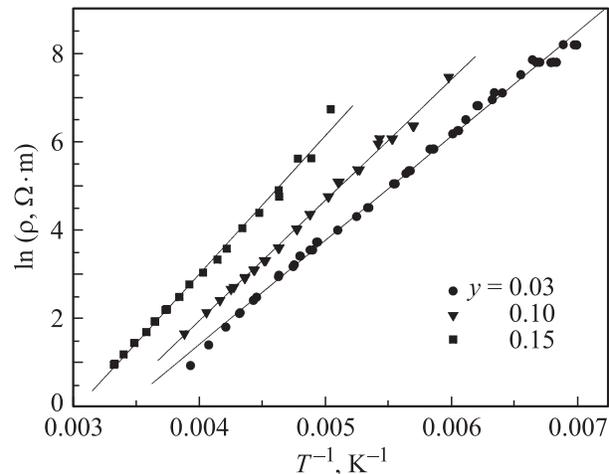


Рис. 3. Зависимость натурального логарифма удельного электросопротивления ρ от обратной температуры составов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-y}$ с $y = 0.03$, 0.1 и 0.15 .

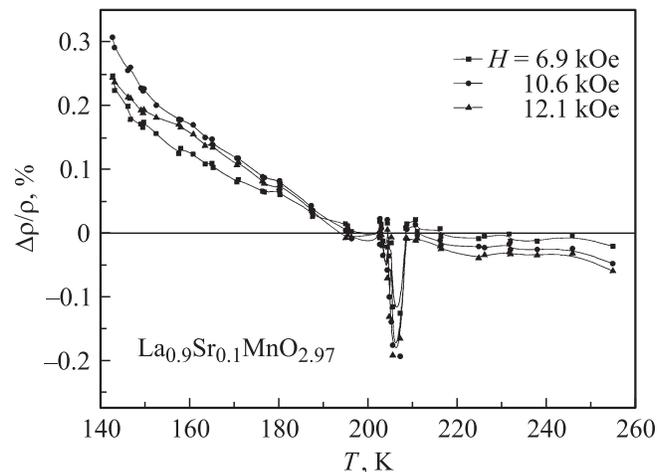


Рис. 4. Температурная зависимость магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.97}$ в разных магнитных полях.

(рис. 4), этот максимум на 1–2 порядка ниже, чем у состава с $y = 0$ по данным [5]. Как видно из рис. 5, модуль объемной магнитоэлектрики ω также проходит через максимум в районе T_C , но его величина всего лишь $\sim 10^{-5}$, что на порядок ниже, чем у состава с $y = 0$ [6]. Следует отметить, что кривые $\{\Delta\rho/\rho\}(H)$ и $\omega(H)$ далеки от насыщения в максимальных полях измерения $H = 12.1$ кОе (рис. 6, 7), что присуще магнитным полупроводникам в районе T_C и объясняется присутствием ферронов [1,2]. Занижение максимальных величин $|\Delta\rho/\rho|$ и $|\omega|$ в районе T_C в составе с $y = 0.03$ по сравнению с составом с $y = 0$, по-видимому, связано с уменьшением концентрации ферронов из-за частичной компенсации дырок электронами. В составах с $y = 0.1$ и 0.5 с электронным типом легирования величины $|\Delta\rho/\rho|$ и $|\omega|$ меньше на 1–2 порядка, чем в составе с $y = 0.03$. В них наблюдается отсутствие гигантских эффектов

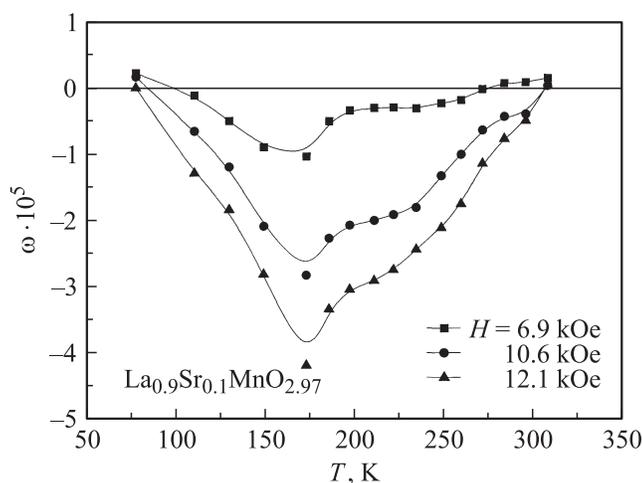


Рис. 5. Температурная зависимость объемной магнитоэлектрики ω состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.97}$ в разных магнитных полях. Здесь $\omega = \lambda_{\parallel} + \lambda_{\perp}$, λ_{\parallel} — продольная, λ_{\perp} — поперечная по отношению к магнитному полю магнитоэлектрика.

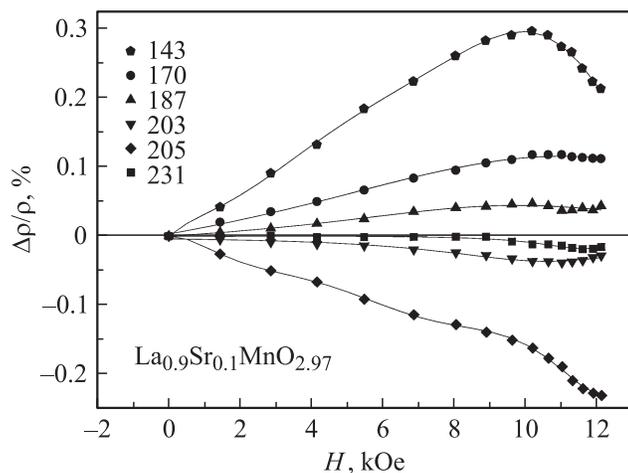


Рис. 6. Зависимость магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.97}$ от магнитного поля при различных температурах (указаны в К).

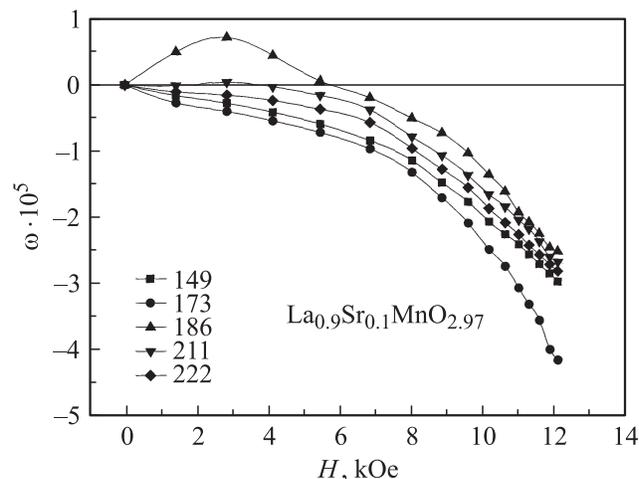


Рис. 7. Зависимость объемной магнитоэлектрики ω состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.97}$ от магнитного поля при различных температурах (указаны в К).

магнитосопротивления и объемной магнитоэлектрики, что свидетельствует об отсутствии ферронов около неионизованных вакансий кислорода. По-видимому, в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-y}$ $s-d$ -обмен у электронов значительно слабее, чем у дырок, и при низких температурах спины двух электронов вакансии кислорода упорядочены антипараллельно, как в немагнитных полупроводниках (состояние $(1S)^2$ в гелиоподобной модели, а не $(1S)(2S)$, в котором $2S$ -электрон образует феррон). Роль как скомпенсированных, так и нескомпенсированных двухзарядных доноров заключается в том, что они образуют разорванные связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, приводящие к понижению температуры Кюри с ростом y и появлению выше ее супермагнитных кластеров неферронного типа. Это видно из данных таблицы; из нее также следует, что при этом возрастает парамагнитная температура Кюри. По-видимому, это связано с тем, что с ростом y изоляция суперпарамагнитных кластеров возрастает, что препятствует их разрушению.

4. Заключение

На основании исследования магнитных, электрических, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.01}\text{MnO}_{3-y}$ показано, что с ростом дефицита кислорода от $y = 0.03$ до 0.15 удельное электросопротивление увеличивается на ~ 2 порядка и исчезают колоссальное магнитосопротивление и гигантская объемная магнитоэлектрика, присущие системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Одновременно понижается температура Кюри, а кривая температурной зависимости намагниченности $M(T)$ изменяет свой вид по сравнению с кривой $M(T)$ стехиометрического по кислороду образца. Именно низкотемпературная область со слабой зависимостью M от T сокращается до 80 К, и далее происходит значительно более сильное падение M с ростом T .

Это падение выше точки Кюри описывается функцией Ланжевена с моментом суперпарамагнитных кластеров $19\text{--}34\ \mu\text{B}$. Магнитный момент на f.u. при $T = 5\ \text{K}$ приблизительно в 4 раза меньше того, который был бы при полном ферромагнитном упорядочении ионов Mn, т.е. лишь 25% объема образца ферромагнитно упорядочено. Перечисленные особенности объясняются тем, что рассматриваемые составы при $y \neq 0$ оказываются частично скомпенсированными полупроводниками, и оставшиеся нескомпенсированными двухзарядные доноры — вакансии кислорода — не образуют магнитно-примесных состояний типа ферронов. Это указывает на то, что в данных соединениях $s-d$ -обмен у электронов значительно слабее, чем у дырок, и двухзарядный донор находится в состоянии $(1S)^2$ с антипараллельным расположением спинов в гелиоподобной модели. Двухзарядные доноры, как скомпенсированные, так и нескомпенсированные, образуют разорванные связи Mn–O–Mn, вследствие чего понижаются температура Кюри, магнитный момент на ион Mn при $T = 5\ \text{K}$, а также выше T_C появляется „хвост“ намагниченности, состоящий из суперпарамагнитных кластеров неферронного типа.

Список литературы

- [1] Л.И. Королева. Магнитные полупроводники. Изд-во физич. фак-та МГУ, М. (2003). 312 с.
- [2] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346**, 381 (2001).
- [3] Л.И. Королева, Д.М. Защирицкий, Т.М. Хапаева, Л.И. Гурский, Н.А. Каланда, В.М. Трухан, Р. Шимчак, Б. Крзуманска. ФТТ **50**, 2201 (2008).
- [4] A.M. De Leon-Guevara, P. Berhet, J. Berhon, F. Millot, A. Revcolevschi, A. Anane, C. Dupas, K. Le Dang, J.P. Renard, P. Veillet. Phys. Rev. B **56**, 6031 (1997).
- [5] A. Urishibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. B **51**, 14 103 (1995).
- [6] Р.В. Демин, Л.И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак. Письма в ЖЭТФ **75**, 402 (2002).